

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-57177

(P2002-57177A)

(43) 公開日 平成14年2月22日 (2002. 2. 22)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/60		B 2 3 K 35/26	3 1 0 A
B 2 3 K 35/26	3 1 0	35/40	3 4 0 F
35/40	3 4 0	C 2 2 C 13/00	
C 2 2 C 13/00		H 0 1 L 21/92	6 0 3 B
			6 0 4 H
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-241610(P2000-241610)

(22) 出願日 平成12年8月9日 (2000. 8. 9)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 久保井 健

島根県安来市安来町2107番地2 日立金属
株式会社冶金研究所内

(72) 発明者 佐藤 光司

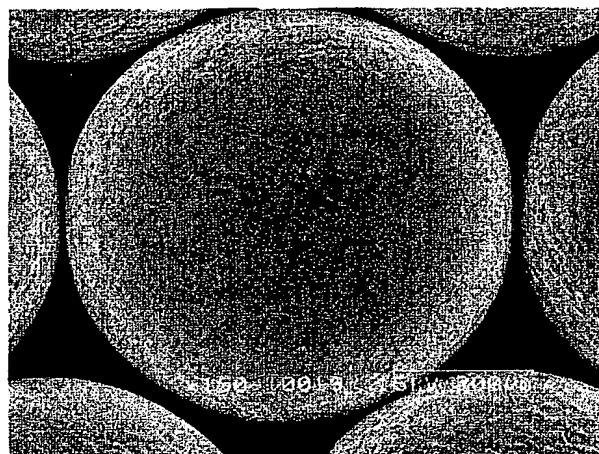
島根県安来市安来町2107番地2 日立金属
株式会社冶金研究所内

(54) 【発明の名称】 はんだボールおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 はんだボールに要求される高い真球度と寸法精度を合せ持ちながら、平滑な表面形状と清浄な表面を有するはんだボールとその製造方法を提供する。

【解決手段】 主にSnからなり、1.0～4.5質量%Agを含有した場合または、0.3～1.2質量%Cuを含有した時の、その他の元素が合計で0.01～0.2質量%であるはんだボール若しくは、主にSnからなり、1.0～4.5質量%Agかつ0.3～1.2質量%Cuを含有し、その他の元素が合計で0.006～0.1質量%であるはんだボール。



200 μm

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主に Sn からなり、1.0～4.5 質量 % Ag を含有し、その他の元素が合計で 0.01～0.2 質量 % であることを特徴とするはんだボール。

【請求項 2】 主に Sn からなり、0.3～1.2 質量 % Cu を含有し、その他の元素が合計で 0.01～0.2 質量 % であることを特徴とするはんだボール。

【請求項 3】 主に Sn からなり、1.0～4.5 質量 % Ag かつ 0.3～1.2 質量 % Cu を含有し、その他の元素が合計で 0.006～0.1 質量 % であることを特徴とするはんだボール。

【請求項 4】 その他の元素中、Ge の含有量が 0.1 質量 % 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のはんだボール。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のはんだボールは、球状化した液滴をガス雰囲気中で冷却凝固させたことを特徴とするはんだボール。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のはんだボールの製造方法において、はんだ溶湯をつぼ内に保持し、該溶湯に圧力と振動を付与して、前記つぼの底部に設けたオリフィスから溶湯を押出し、該オリフィスから滴下した球状液滴をガス雰囲気中で冷却凝固させることを特徴とするはんだボールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置などに使用されるはんだボールにおいて、特に表面形状が平滑であり、搬送性と搭載性に優れているはんだボールおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイス実装技術の BGA（ボール・グリッド・アレイ）は広く用いられている。この BGA は、キャリアにバンプを設けてはんだパットを形成し、最終的に基板との接合を行うためには、キャリア上のアレイ当り、数百、多くの場合数千ものはんだボールを、精度良くしかも同一平面に取付けられる。このために、はんだボールには真球度 0.95 以上の真球に近い精度と、平滑な表面と、ボールの直径 100～1000 μm で ±10 μm 以内の寸法精度が要求される場合が多い。このように用いられるはんだボールの製造方法としては、油中造球法が一般的である。この方法は、微細に切断したはんだを油中で加熱溶解し、次いで冷却して得るものである。しかし、この方法では、微細なはんだ片を製造する工程や洗浄工程が必須であり、不経済である。

【0003】最近、この方法に代わるより経済的な方法として、るつぼ内の溶湯に圧力と振動を付与して前記るつぼの底部に設けたオリフィスから溶湯を押出し、前記オリフィスから滴下した溶湯を急冷凝固させて、はんだボールを製造する方法が、米国特許第 5,266,09

8 号に開示され、均一液滴噴霧法と呼ばれている。この方法に基づいて本発明者等は、はんだボールを製造するために改良を加え、特願 2000-70535 号として提案している。この特願 2000-70535 号に提案する均一液滴噴霧装置は、装置の最上部にピエゾ素子などを用いた振動装置が設置され、その下に上記溶湯を保持する炉がある。炉の下にはオリフィスと呼ぶ穴があり、オリフィスの外にはこのオリフィスから押し出された溶湯の分断と凝固雰囲気制御する回収チャンバーがある。このチャンバーの底ではんだボールを回収する構造を提案している。

【0004】ここで詳細に図 1 を用いて、上述の均一液滴噴霧装置をより具体的に説明する。ピエゾ素子 (1) で振動を発生させ、振動棒 (3) を介して、溶湯 (4) に振動が伝わる。溶解チャンバー (5) にはガス供給口 (2) よりガスが供給され加圧された状態になっている。圧力によってオリフィス (6) から押し出された溶湯は、振動が与えられているので一定の間隔で分断され、液滴 (8) が形成される。電極板 (7) では、電極板と溶湯の間に電位を与えており、これによって液滴を同一電荷に帯電させて液滴同士が接することを防止している。これらの液滴は、チャンバー (9) 内を落下中に自身の表面張力によって球状化され、ガス雰囲気を飛行中に冷却され、凝固する。回収チャンバー (9) 内には、ガス供給口 (11) より、不活性ガスが供給されており、液滴などの酸化を防止している。また、回収チャンバー内の圧力は、溶解チャンバー (5) 中より低くしてある。最終的には、球状凝固体 (10) として、チャンバーの底部に回収される。

【0005】図 1 に示す装置では、炉と回収チャンバーは、雰囲気制御と減圧や加圧ができるようになっている。炉の圧力を回収チャンバーより高くすることによって、オリフィスより溶湯を噴出させる。ピエゾ素子などで発生させた振動をステンレスやセラミック製の棒等を用いて、炉の中で溶湯にこの振動を付加する。振動が付加された液柱には、一定の間隔で流量の大小があり、このために一定間隔で切断され、均一な体積の液滴となる。さらに、均一な体積の液滴は、自身の表面張力によって球状になる。その後、凝固させることによって、均一に球状化したはんだボールを得る。また、液柱の周辺に電極を設置し、液柱とこの電極の間に電位差を持たせる。これによって、切断された液滴を同符号に帯電させ、各液滴が反発して、凝固中の接触による形状や粒径の不良を防止している。この方法は、真球度と寸法精度の良いはんだボールを、高い生産性で製造することを可能にする。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等が種々の組成のはんだボールを、上述した均一液滴噴霧法によって、鉛フリー材として注目される Sn-Ag 系、Sn-Cu 系、Sn-Ag-Cu 系の製造したところ、はんだ

ボールの表面形状の凹凸に差異が生じた。はんだボールにおいて、表面形状は非常に重要である。その主な理由は以下の二つである。

【0007】第一の理由は、例えばはんだボールをBGAパッケージに実装する装置では、はんだボールを連続的に供給するために停滞することなく転がることが求められるからである。もし、転がりが悪いと、装置の途中ではんだボールの供給が止まり、この供給部分の調整などが頻繁に必要となり、生産効率を著しく低下させる。第二の理由は、例えばはんだボールをBGAパッケージに高精度で搭載する方法として、BGAパッケージに合わせて高精度に配置したノズル部分を真空中に引き、この部分にはんだボールを吸着させ、所定の位置に配列する方法がある。この際に、はんだボールの表面の凸凹がはげしいと吸着できず、はんだボールが搭載されない端子ができ、BGAパッケージそのものが不良となるからである。

【0008】この他に、はんだボールには、表面が清浄であることも求められる。はんだボール表面が汚れていると、フラックスを用いても酸化層を除去することが出来なくなり、接合強度を低下させることになる。このことを考えると、従来の油中冷却は、洗浄を行うにしても、品質の安定性や生産性の点から好ましくない。液体窒素中のような極低温環境で冷却させることも技術的には可能であるが、Snを主とした組成のはんだボールでは、極低温の安定相である α Snになるために非常に脆いものになる。この脆いはんだボールは分級などで欠けを生じるので、真球度の高いボールを得られなくなる。本発明の目的は、はんだボールに要求される高い真球度と寸法精度を合せ持ちながら、平滑な表面形状と清浄な表面を有するはんだボールとその製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上述したはんだボール表面形状（凹凸）について鋭意検討した結果、鉛フリー材として注目されるSn-Ag系、Sn-Cu系、Sn-Ag-Cu系におけるはんだボールの表面形状の平滑性が、合金中の微量元素の含有量に相関があることを見出し、表面平滑なはんだボールを得るためには、適正な微量元素添加量が存在することを知見し、本発明に到達した。

【0010】即ち本発明の第一は、主にSnからなり、1.0～4.5質量%Ag、その他の元素が合計で0.01～0.2質量%であるはんだボールである。また本発明の第二は、主にSnからなり、0.3～1.2質量%Cuを含有し、その他の元素が合計で0.01～0.2質量%であるはんだボールであり、本発明の第三は、主にSnからなり、1.0～4.5質量%Agかつ0.3～1.2質量%Cuを含有し、その他の元素が合計で0.006～0.1質量%であるはんだボールである。

【0011】また、本発明は、これらの組成系において、その他の元素のうちGeを0.1質量%以下を添加することも可能であり、上述のはんだボールは、球状化した液滴をガス雰囲気中で冷却凝固させたするはんだボール。また本発明は、上述のはんだボールの製造方法において、はんだ溶湯をつぼ内に保持し、該溶湯に圧力と振動を付与して、前記つぼの底部に設けたオリフィスから溶湯を押出し、該オリフィスから滴下した球状液滴をガス雰囲気中で冷却凝固させるはんだボールの製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の最も重要な点は、Sn-Agを基本元素とする場合では、SnとAg以外の元素を合計で0.01質量%以上含有することであり、Sn-Cuを基本元素とする場合は、SnとCu以外の元素を合計で0.01質量%以上含有することであり、Sn-Ag-Cuを基本元素とする場合ではSn、Ag、Cu以外の元素を0.006質量%以上含有することである。本発明においては、Sn-Ag系、Sn-Cu系、Sn-Ag-Cu系の共晶を構成するSn、Ag、Cu以外の元素は、基本的に表面形状を改善する点からはそのような元素でも良い。ただし、はんだとして必要な特性を損なわない元素であることが良いことは当然である。よって、本発明で言うその他の元素のうち、好ましい元素は、Ge、Ni、P、Mn、Au、Pd、Pt、S、Bi、Sb、Inである。さらにこれらの元素は一種または二種以上添加してもよい。また、ここに列挙した個々の元素は、その他の元素全体の中での主となっていることが好ましい。特に、このうちGeについては耐酸化性を向上させるなど有益な効果がある。Ni、P、Mn、Au、Pd、Pt、S、Inなども融点を低下させる効果や接合強度を高める効果などがあり、用途に適したはんだ特性にできるので好ましい。Sbは強度を向上させる効果がある元素である。

【0013】次に本発明において、Sn-AgあるいはSn-Cuを基本元素とする場合は、その他の元素の含有量を合計で0.01質量%とした理由を説明する。図2に示すように、その他の元素を0.01質量%未満しか含まないSn-3.5質量%Agでは表面形状が非常に凹凸になる。一方、図3に示すように、その他の元素を0.01質量%以上含有するSn-3.5質量%Agでは、平滑な表面になっている。このように、その他の元素が0.01質量%以上含有していると、表面形状が平滑になることがわかる。Sn-AgあるいはSn-Cuを基本元素とする場合は、その他の元素が0.01質量%未満になると、表面形状が凹凸になる原因は明らかに出来ない。

【0014】しかし、本発明者は次のように推定している。表面形状が凹凸になっているはんだボールの金属組織を観察すると、明確な結晶粒界がなく β -Sn単結晶

と分散するAg-SnまたはCu-Sn系の金属間化合物相からなると考えられるような金属組織である。また、共晶組成でない組成系であってもデンドライトが認められない金属組織であると表面形状が凹凸となる。一方、平滑な表面のはんだボールの金属組織を観察すると、 β -Sn多結晶と考えられような金属組織であり、かつ、共晶組成でない組成系ではデンドライトが認められる。このような金属組織の違いから、その他の元素量0.01質量%未満の単結晶組織の方が、その他の元素量0.01質量%以上の多結晶組織に比較して、急激に凝固したと考えられる。多結晶の方が緩やかに凝固できた理由は、その他の元素を多く含有したために固液共存領域が広がると同時に融点が低くなったためと考えられる。これによって、結晶粒の複数個生成やデンドライトの成長が可能となったと推定している。

【0015】はんだがボール状に急激に凝固すると、凝固時の体積収縮による形状変化を表面張力によって球状に修正する時間がなく凝固が完了するために、凹凸の形状となる。一方、凝固が比較的緩やかに進行すると、一部が凝固し体積収縮が起こって、液滴表面に凹凸が発生しても、再度表面張力によって形状を曲面に補正する時間があると考えている。また、表面が不均一核生成の核として働くものと推定しており、この核生成部は平滑形状を取ることから、多結晶は必然的に平滑な表面の割合が増えるものと考えている。

【0016】Sn-AgあるいはSn-Cuを基本元素とする場合は、その他の元素の含有量の上限は0.2質量%とした。これは、0.2質量%を越えて含有させても表面形状を平滑にする効果はあるが、0.2質量%の場合と比較して、表面形状の効果に差異はない。一方で、はんだの特性に与える影響が大きくなる。よって、はんだの必要特性である強度などの変化が、許容できる範囲内ということから、上限を0.2質量%とした。

【0017】一方、基本元素がSn-Ag-Cuの3種類になる場合では、その他の元素の下限を0.006質量%とした。この系では、SnにAgとCuを共に含有しているので、微量元素として添加する場合に近い効果効果が得られ、少量でも表面が平滑になる効果が認められるためである。。また、基本元素がSn-Ag-Cuの3種類の場合では、その他の元素の上限を0.1質量%とした。これは、この系では、その他の元素を0.1質量%含有した段階で、これを越えて含有した場合と表面形状改善の差異がなくなるからである。

【0018】本発明において、基本元素は、主にSnからなり1.0~4.5質量%Ag、主にSnからなり0.3~1.2質量%Cu、および主にSnからなり1.0~4.5質量%Agかつ0.3~1.2質量%Cuの3種類とした。この理由は、“鉛フリーはんだ規格化のための研究開発プロジェクト”成果報告発表会、平成12年6月22日 芝浦工業大学 主催：社団

法人 日本溶接協会、企画：鉛フリーはんだ規格化のための研究開発プロジェクト委員会で報告されているように、この基本組成系がはんだとしての特性に特に優れているからである。例えば、SnにAgやCuを適量添加することによって、融点の最適化、ぬれ性の向上などが可能である。

【0019】その他の元素の中にGeを含有させると、耐酸化性を向上させることが可能である。含有量としては、0.005質量%以上を含有させるとその効果はより明確なものとなる。また、不可避免的に含有する不純物があるので、基本元素がSn-Ag-Cuの3種類の場合においても、その他の元素の影響が機械的な強度などのはんだ特性に現れないようにするために、Ge量を0.1質量%以下とした。

【0020】本発明のはんだボールは、例えば図1に示す均一液滴噴霧装置を用いてるつぼ内の溶湯に圧力と振動を付与して、このるつぼの底部に設けたオリフィスから溶湯を押出し、このオリフィスから滴下した溶湯が球状化し、ガス雰囲気中で冷却凝固させると良い。ガス雰囲気とは、窒素、アルゴンや炭酸ガスの不活性ガス雰囲気、さらにはこれらのガスに一部H₂やCOガスをなどを混合した還元性ガス雰囲気中で冷却を行うことによって、清浄な表面を有するはんだボールを得ることが出来る。

【0021】また、本発明者が検討した結果、ガス油中冷却を採用した均一液滴噴霧法の装置、あるいは、はんだ片を油中で加熱溶融し冷却する方法では、形状を補正するために、加熱した油に入れ表面張力で球形にし、油に温度勾配をつくり徐々に凝固させることができる。すなわち、凝固速度を遅くできるものである。これに対して、ガス雰囲気中で冷却を採用した均一液滴法の装置では、空中で球状に凝固するため、形状を補正する必要がないが、凝固は非常に急激に進むことになる。そのため本発明で課題となる表面形状の凹凸の問題が顕著になる。すなわち、本発明者は、清浄な表面を得るためにガス雰囲気中で冷却を行う場合には、その他の元素を適量含有させることが表面形状を平滑にするために非常に重要である。このように、はんだボールの凹凸の発生は、凝固速度が早い場合に顕著になると推定されるため、本発明の適用は、冷却速度の速い空冷凝固のはんだボールに対して特に有効である。

【0022】

【実施例】本発明の実施例について説明する。図1に示す均一液滴噴霧法を用いた製造装置により、はんだ溶湯をるつぼ内に保持し、該溶湯に圧力と振動を付与して、該るつぼの底部に設けたオリフィスから溶湯を押出し、該オリフィスから滴下した球状液滴を窒素ガス雰囲気中で冷却凝固させることにより、直径600 μ mのはんだボールを製造した。表1に供試した組成を挙げると同時に、各組成と表面形状の相関について行った実験結果を

まとめる。このはんだボールの評価方法について説明する。図2に示すような表面形状になったものを○とした。図3に示すような凹凸のある表面形状になったものを×とした。

【0023】No. 1からNo. 6は、Sn—1.0～4.5質量%Agについて、微量のその他の元素を添加して、比較検討した結果である。表1に各組成と表面形状の相関について行った実験結果をまとめる。No. 1～6は、Sn—Agを基本元素とする合金系についての結果である。本発明のその他の元素を0.01質量%以上含有しているNo. 1～3の表面形状は平滑であった。No. 1、2、3には、それぞれMn、Ge、Biが添加されている。一方、その他の元素の含有量が0.01質量%未満であるNo. 4～6の表面形状は、凹凸になった。この結果から、Sn—Agを基本元素とする系で表面形状を平滑にするためには、その他の元素を0.01質量%以上含有する必要があることがわかる。

【0024】No. 7～12は、Sn—Cuを基本元素とする合金系についての結果である。本発明のその他の元素を0.01質量%以上含有するNo. 7～9の表面 * 20

*形状は平滑であった。No. 7、8、9には、それぞれNi、Sb、Pが添加されている。一方、その他の元素の含有量が0.01質量%未満であるNo. 10～12の表面形状は、凹凸になった。この結果から、Sn—Cuを基本元素とする系で表面形状を平滑にするためには、その他の元素を0.01質量%以上含有する必要があることがわかる。

【0025】No. 13～22は、Sn—Ag—Cuを基本元素とする合金系についての結果である。本発明のその他の元素を0.006質量%以上含有しているNo. 13～17の表面形状は平滑であった。No. 13、14、15、16、17には、それぞれAu、Pd、Ge、In、GeとInが添加されている。一方、その他の元素の含有量が0.006未満であるNo. 18～22の表面形状は、凹凸になった。この結果から、Sn—Ag—Cuを基本元素とする系で表面形状を平滑にするためには、その他の元素を0.006質量%以上含有する必要があることがわかる。

【0026】

【表1】

No	化学組成 (質量%)					表面形状	備考
	Sn	Ag	Cu	添加した その他元素	その他 元素合計		
1	Bal.	1.0	—	Mn=0.018	0.020	○	本発明
2	Bal.	3.5	—	Ge=0.007	0.010	○	本発明
3	Bal.	4.4	—	Bi=0.190	0.198	○	本発明
4	Bal.	1.1	—	Mn=0.003	0.009	×	比較
5	Bal.	3.5	—	Ge=0.006	0.009	×	比較
6	Bal.	4.5	—	Bi=0.001	0.008	×	比較
7	Bal.	—	0.3	Ni=0.100	0.105	○	本発明
8	Bal.	—	0.7	Sb=0.130	0.136	○	本発明
9	Bal.	—	1.2	P=0.172	0.177	○	本発明
10	Bal.	—	0.3	Ni=0.002	0.008	×	比較
11	Bal.	—	0.8	Sb=0.001	0.007	×	比較
12	Bal.	—	1.2	P=0.002	0.007	×	比較
13	Bal.	1.1	0.3	Au=0.004	0.006	○	本発明
14	Bal.	2.1	1.2	Pd=0.076	0.080	○	本発明
15	Bal.	3.0	0.5	Ge=0.006	0.012	○	本発明
16	Bal.	3.5	0.7	In=0.050	0.054	○	本発明
17	Bal.	4.5	0.3	Ge=0.005 In=0.005	0.013	○	本発明
18	Bal.	1.0	0.3	Au=0.001	0.005	×	比較
19	Bal.	2.1	1.2	Pd=0.001	0.005	×	比較
20	Bal.	3.1	0.5	Ge=0.004	0.005	×	比較
21	Bal.	3.5	0.7	In=0.002	0.004	×	比較
22	Bal.	4.5	0.4	Ge=0.001 In=0.001	0.003	×	比較

【0027】表1に示した本発明のはんだボールを300個用意し、表面清浄を目視と電子顕微鏡で確認し、表面清浄が保たれていることを確認した。次に、真球度と

寸法精度を測定し、真球度は0.95～0.97、寸法精度は600μm±7μmの範囲内であった。

【0028】

9

10

【発明の効果】表面形状が平滑なはんだボール、BGAパッケージに実装する際に扱いやすくなり、生産性の向上や合格率の向上に寄与する。よって、本発明のはんだボールおよびその製造方法は、工業的に非常に重要なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のはんだボールを製造する装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明のはんだボールの表面形態を示す顕微鏡

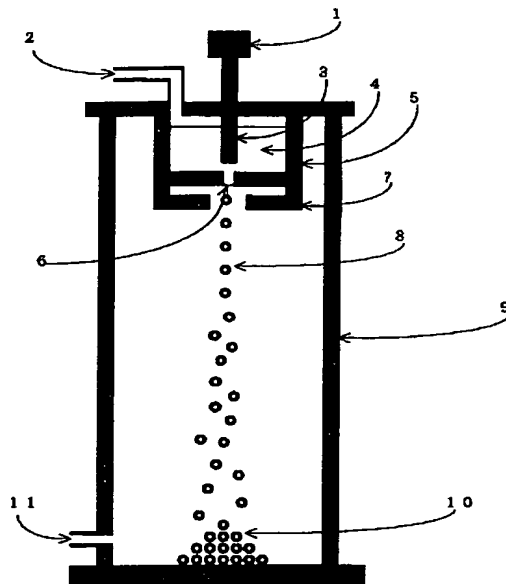
写真である。

【図3】比較材のはんだボールの表面形態を示す顕微鏡写真である。

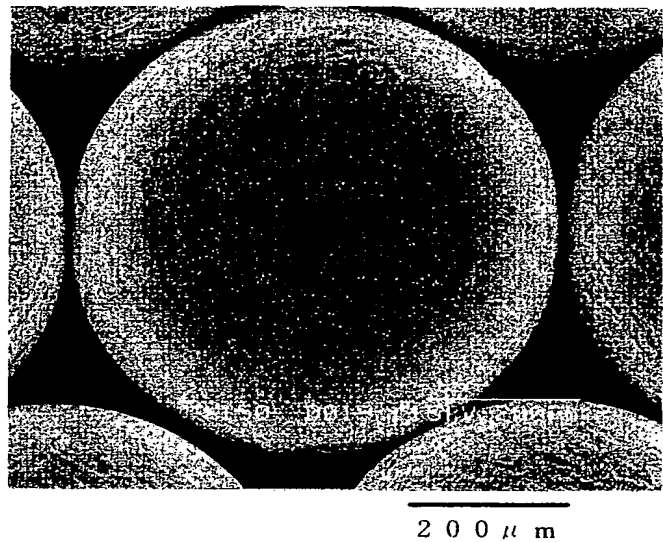
【符号の説明】

1. ピエゾ素子、2. ガス供給口、3. 振動棒、4. 溶湯、5. 溶解チャンバー、6. オリフィス、7. 電極板、8. 液滴、9. チャンバー、10. 球状凝固体、11. ガス供給口

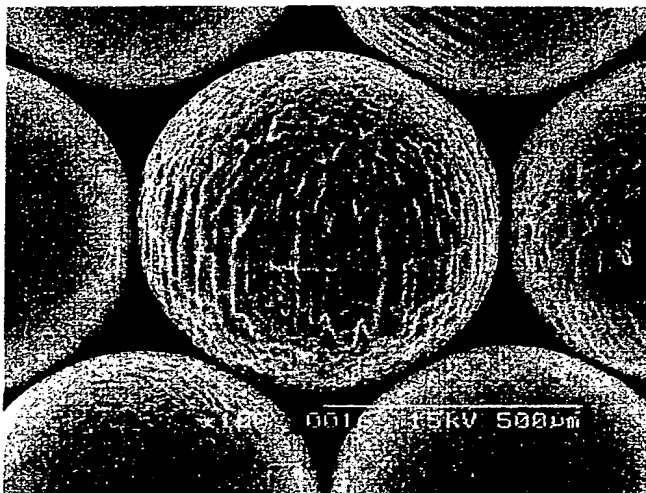
【図1】



【図2】



【図3】



500 μm